

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-227445

(43) 公開日 平成9年(1997)9月2日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 57/055		2115-4H	C 0 7 C 57/055	A
B 0 1 D 3/00		9344-4D	B 0 1 D 3/00	A
	9/02	6 0 1	9/02	6 0 1 G
		6 0 2		6 0 2 B
C 0 7 C 51/235		2115-4H	C 0 7 C 51/235	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L 外国語出願 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-1839

(22) 出願日 平成9年(1997)1月9日

(31) 優先権主張番号 1 9 6 0 0 9 5 5 . 3

(32) 優先日 1996年1月12日

(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(71) 出願人 590001212

ビーエーエスエフ アクチエンゲゼルシャ
フト

ドイツ連邦共和国 ルートヴィヒスハー
フェン カールーボッシューストラーセ
38

(72) 発明者 オットー マッハハマー

ドイツ連邦共和国 マンハイム シュヴァ
ルツヴァルトシュトラーセ 25

(72) 発明者 トーニ ドックナー

ドイツ連邦共和国 メッケンハイム グロ
ースガッセ 6

(74) 代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外2名)

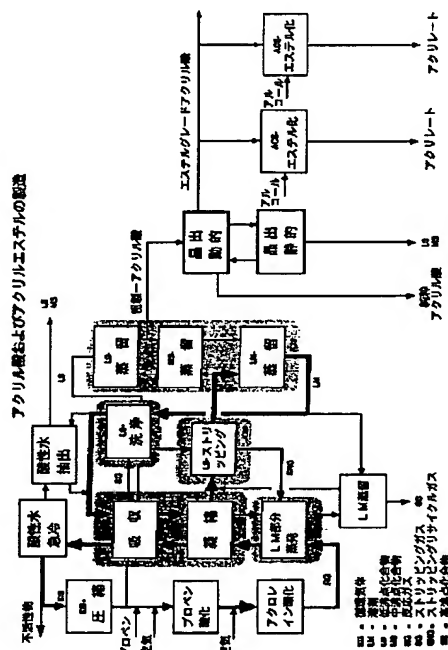
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アクリル酸及びそのエステルを製造する方法及び装置

(57) 【要約】

【課題】 阻害要因である二次成分を除去し、異なる等級のアクリル酸を必要に応じて非常に柔軟に供給することができるアクリル酸又はエステルの製造方法を提供すること

【解決手段】 (a) プロペン及び/又はアクロレインからアクリル酸への気相接触酸化を行って、アクリル酸を含む気体反応生成物を得る工程と、(b) 該反応生成物の溶剤吸収を行う工程と、(c) アクリル酸が負荷された該溶剤を蒸留して、粗製アクリル酸及び溶剤を得る工程と、(d) 結晶化によって該粗製アクリル酸を精製する工程と、(e) 場合により、該結晶アクリル酸をエステル化する工程と、を含むことを特徴とするアクリル酸及び/又はエステルの製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) プロペン及び／又はアクロレインからアクリル酸への気相接触酸化を行って、アクリル酸を含む気体反応生成物を得る工程と、(b) 前記気体反応生成物の溶剤吸収を行う工程と、(c) 前記気体反応生成物が負荷された前記溶剤を塔中で蒸留して、粗製アクリル酸及び前記溶剤を得る工程と、(d) 結晶化によって前記粗製アクリル酸を精製する工程と、(e) 場合により、前記結晶アクリル酸をエステル化する工程と、を含むことを特徴とするアクリル酸及び／又はエステルの製造方法。

【請求項2】 以下の順に、

- ・気相接触反応用の少なくとも1つの反応器と、
- ・吸収塔と、
- ・蒸留塔と、
- ・少なくとも1つの動的晶析装置及び少なくとも1つの静的晶析装置と、
- ・少なくとも1つの中間保存容器と、を備えることを特徴とするアクリル酸を製造する装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アクリル酸及びエステルを製造する方法及び装置に関する。

【0002】

【従来の技術】アクリル酸は、重要な基本化学薬品である。アクリル酸は、その非常に反応し易い二重結合及び酸官能性のために、特にポリマー製造用モノマーとして使用するのに好適である。製造されるアクリル酸モノマーの量の大部分は、エステル化後に重合されて、例えば、アクリレート系接着剤、分散液、又は塗料となる。製造されるアクリル酸モノマーのうちの少量だけが、直接重合されて、例えば、超吸収剤(superabsorbents)となる。一般に、アクリル酸の直接重合には、高純度モノマーが必要であるが、アクリレートへ変換するためのアクリル酸は、それ程純粋である必要はない。

【0003】アクリル酸は、200～400℃の温度においてアクロレインを介して2段階で固体触媒上で分子状酸素によりプロペンを気相不均一接触酸化することによって得られることがよく知られている(例えば、独国特許DE-A 19 62 431号、独国特許DE-A 29 43 707号、独国特許DE-C 1 205502号、欧州特許EP-A 257 565号、欧州特許EP-A 253 409号、独国特許DE-B 22 51 364号、欧州特許EP-A 117 146号、英国特許GB-C 1 450 986号、及び欧州特許EP-A 293224号を参照されたい)。使用される触媒は、例えばモリブデン、クロム、バナジウム、又はテルルなどの元素の酸化物をベースとする酸化物多成分触媒である。

【0004】独国特許DE-C 21 36 396号に

は、75重量%のジフェニルエーテルと25重量%のジフェニルとの混合物を用いた向流吸収による、プロペン又はアクロレインの接触酸化で得られる反応気体からのアクリル酸の除去が開示されている。更に、独国特許DT-A 24 49 7800号には、向流吸収に先だって、直接凝縮器(急冷装置)中で溶剤を一部蒸発させることによって熱い反応気体を冷却することが開示されている。この段階及びこれ以降の工程での問題は、装置中で固体が生成することであり、これによってプラントの利用効率が減少する。独国特許DE-A 43 08 087号に従えば、ジフェニルエーテルとジフェニルとの比較的非極性な溶剤混合物に、例えばジメチルフタレートなどの極性溶剤を0.1～25重量%の量で添加することによって、こうした固体の量を減少させることができる。

【0005】他の既存の方法には、上述したような、アクリル酸を含む反応生成物の高沸点溶剤混合物中への吸収の他に、アクリル酸及び接触酸化の過程で一緒に形成される反応水の全体的凝縮が含まれる。その結果、アクリル酸水溶液が得られるが、共沸剤を用いて蒸留することによって(独国特許DE-C 34 29 391号、日本国特許JA 11 24 766号、同JA 71 18 766号、同JA 71 18 966-R号、同JA 71 18 968-R号、同JA-72 41885号を参照されたい)又は抽出工程によって(独国特許DE-A 2 164767号、日本国特許J5 81 40-039号、同J4 80 91 013号を参照されたい)、その溶液を更に処理することができる。欧州特許EP-A 551 111号では、気相接触酸化により得られるアクリル酸と副生物との混合物を、吸収塔中で水と接触させ、その結果生じた水溶液を、極性低沸点化合物(例えば水又は酢酸)と共沸混合物を形成する溶剤の存在下で蒸留する。独国特許DE-C 23 23 328号には、アクリル酸のエステル化の際に生じる水性廃液、又はプロペン若しくはアクロレインの酸化によるアクリル酸の製造の際に生じるアクリル酸水溶液から、有機溶剤の特定の混合物を用いた抽出によってアクリル酸を除去することが記載されている。

【0006】上述したアクリル酸の製造方法のタイプと関係なく、こうした方法で得られるアクリル酸の質は、一般にそれを重合して販売可能な製品を作れる程十分なものではない。後続のポリアクリル酸生成処理はいずれも、特に酢酸、プロピオン酸、及びアルデヒドから成る気相接触酸化副生物によって阻害される。AGHC(アミノグアニジン炭酸水素塩)又はNH₂NH₂を用いた化学的前処理(例えば、欧州特許EP-A 270 999号、ポルトガル国特許PT-78 759-A、同PT 81 876-A、米国特許US-37 25 208-Sを参照されたい)及び更なる蒸留処理工程(低沸点化合物蒸留及びアクリル酸精製)によるアルデヒドの除去

が公知となっている。こうして精製されたアクリル酸は、例えば超吸収剤の製造に好適である。エステル化の後、蒸留によってアクリレートからアクリル酸を除去することも公知である。

【0007】こうしたアクリル酸を、ポリアクリル酸製造の直接の出発原料としては使用せず世界中の粗製酸の生産の大部分がそうであるようにエステル化を次の処理の前に行ったとしても、上述の共存成分（酢酸、プロピオン酸、及びアルデヒド）による妨害を受ける。

【0008】従って、後続のアクリル酸の処理操作は実際上すべてが同じ共存成分、即ち、酢酸、プロピオン酸、及びアルデヒドによる妨害を受けることになる。アクリル酸の蒸留には、高温負荷がかかり、それに伴ってアクリル酸の二量体、オリゴマー、又はポリマー形成傾向が強まるために問題がある。似たような沸点を有する共存成分（特にプロピオン酸）は、アクリル酸の蒸留の際に分離させることができない（アクリル酸の沸点は141.6℃、プロピオン酸の沸点は140.9℃である）。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の阻害要因である二次成分を除去し、異なる等級のアクリル酸を必要に応じて非常に柔軟に供給することができるアクリル酸又はエステル製造方法を提供することである。

【0010】

【課題を解決するための手段】プロペン及び／又はアクロレインの気相接触酸化、続く溶剤への吸収、及びアクリル酸／溶剤混合物の蒸留によって得られる粗製のアクリル酸を、動的及び静的分別結晶化により精製すると、この目的が達成されることが見出された。

【0011】従って、本発明は、(a) プロペン及び／又はアクロレインからアクリル酸への気相接触酸化を行って、アクリル酸を含む気体反応生成物を得る工程と、

(b) 該反応生成物の溶剤吸収を行う工程と、(c) 該反応生成物が負荷された溶剤を塔中で蒸留して、粗製アクリル酸及び溶剤を得る工程と、(d) 結晶化によって該粗製アクリル酸を精製する工程と、(e) 場合により、該結晶アクリル酸をエステル化する工程と、を含むことを特徴とするアクリル酸及び／又はエステルの製造方法を提供する。

【0012】本発明はまた、本発明の方法を実施するための装置をも提供する。本発明の好ましい実施態様は、対応する従属形式請求項中で規定されている。

【0013】

【発明の実施の形態】

工程(a)：本発明に従うと、分子状酸素を用いたプロペン及び／又はアクロレインの気相接触酸化によるアクリル酸の生成を、公知の方法、特に上述の引用文献中に記載されている方法に従って実施できる。200～40

0℃でこの反応を行うことが好ましい。使用する不均一触媒は、モリブデン、クロム、バナジウム、及び／又はテルルの酸化物をベースとする酸化物多成分触媒であることが好ましい。

【0014】プロペンのアクリル酸への転化は、かなり発熱的である。反応気体には、出発原料及び生成物の他に、希釈気体、例えば、循環気体（以下を参照されたい）、空気中の窒素、及び／又は水蒸気など、が含まれることが有利であり、従って、反応熱の極く一部が反応気体へ吸収されるに過ぎない。使用する反応器の性質は、原理的にはいかなる制約をも受けないが、酸化触媒を充填した管束熱交換器を使用するのが最も普通である。なぜなら、このタイプの装置を使用すると、反応で生じた熱のほとんどの部分を、対流及び放射によって冷却された管壁へ逃がすことができるからである。

【0015】しかしながら、工程(a)では、純粋なアクリル酸が得られるのではなく、アクリル酸の他に、共存成分として未転化のアクロレイン及び／又はプロペン、水蒸気、一酸化炭素、二酸化炭素、窒素、酸素、酢酸、プロピオン酸、ホルムアルデヒド、他のアルデヒド、及び無水マレイン酸を実質的に含んでなる気体混合物が得られる。反応生成物であるこの混合物には、通常、それぞれ全反応混合物を基準として、0.05～1重量%のプロペン及び0.05～1重量%のアクロレイン、0.01～2重量%のプロパン、1～20重量%の水蒸気、0.05～15重量%の炭素酸化物、10～90重量%の窒素、0.05～5重量%の酸素、0.05～2重量%の酢酸、0.01～2重量%のプロピオン酸、0.05～1重量%のホルムアルデヒド、0.05～2重量%のアルデヒド、並びに0.01～0.5重量%の無水マレイン酸が含まれる。

【0016】工程(b)：工程(b)には、溶剤を用いた吸収による、反応気体からのアクリル酸及び共存成分の一部の除去が含まれる。本発明において、好適な溶剤としては、特に高沸点溶剤はすべて、好ましくは160℃を越える沸点を有する溶剤、が含まれる。特に好適なのは、ジフェニルエーテルとビフェニルとの混合物、中でも市販されている75重量%のジフェニルエーテルと25重量%のビフェニルとの混合物である。

【0017】本明細書において、高沸点化合物、中沸点化合物、及び低沸点化合物という用語、並びにそれに対応する高沸点の、中沸点の、低沸点のという形容詞はそれぞれ、アクリル酸よりも高い沸点を有する化合物（高沸点化合物）、アクリル酸とほぼ同じ沸点を有する化合物（中沸点化合物）、及びアクリル酸よりも低い沸点を有する化合物（低沸点化合物）を示すものとする。

【0018】工程(a)から得られる熱い反応気体を、吸収に先だて、好適な装置（例えば直接凝縮器又は急冷装置）の中で溶剤を部分的に蒸発させることによって冷却するのが有利である。この目的に好適な装置として

は、ベンチュリ洗浄器、気泡塔、又はスプレー凝縮器が挙げられる。工程(a)の反応気体中の高沸点共存成分は、凝縮させて非蒸発性溶剤にする。更に、溶剤の部分的蒸発は、溶剤の清浄工程となる。本発明の実施態様においては、蒸発させていない溶剤の放出流、好ましくは吸収塔へ送る物質流の1~10%、を取り出して溶剤清浄工程にかける。この工程には、溶剤を蒸留して、高沸点共存成分を含んでなる残留物を残す処理が含まれる。必要なら更に濃縮してから、この残留物を廃棄処理(例えば焼却処理)することができる。こうした溶剤蒸留は、溶剤流中の重質化合物(heavyboilers)の濃度が過度に高くなるのを防ぐ働きをする。

【0019】吸収は向流吸収塔中で行われるが、この吸収塔にはバルブプレート又は二重フロープレート(dual flow plates)が装着されているとともに、(蒸発させていない)溶剤の下降流による処理を施すことが好ましい。気体反応生成物及び蒸発させたいかなる溶剤をも、塔の底部へ誘導し、続いて吸収温度まで冷却する。この冷却は、冷却サイクル(即ち、塔からの熱い溶剤の取り出し、熱交換器中での冷却、及び取り出し位置よりも高い塔の位置への再導入)によって行うのが有利である。こうした冷却サイクルを行うと、アクリル酸の他に、低、高、及び中沸点共存成分、並びに蒸発させた溶剤が凝縮される。反応気体流を吸収温度まで冷却させたらすぐに、実際の吸収を行って、反応気体中に残存するアクリル酸残分及び低沸点共存成分の一部をも吸収させる。

【0020】工程(a)の残存する未吸収反応気体を更に冷却して、その反応気体中の低沸点共存成分のうちの凝縮可能な部分(特に、水、ホルムアルデヒド、及び酢酸)を凝縮によって分離することが可能である。これ以降は、この凝縮物を酸性水と呼ぶ。残存する気体流(これ以降は、循環気体と呼ぶ)は、主に、窒素、炭素酸化物、及び未転化出発原料から成る。循環気体を、希釈気体として部分的に反応段階へ再循環させることが好ましい。

【0021】アクリル酸、高及び中沸点共存成分、並びに低沸点共存成分の少量部分を充填してなる溶剤流は、工程(b)で使用される塔の底部から取り出されるとともに、本発明の好ましい実施態様においては、脱離処理にまわされる。この脱離は、塔(バルブプレート又は二重フロープレートを装着するだけでなく、不規則又は規則充填物を具備することが好ましい)中でストリッピングガスとして任意の不活性な気体又は気体混合物を使用できるが、空気及び窒素の混合物又は循環気体を使用するのが好ましい。なぜなら、後者は、溶剤の一部を蒸発させる過程を介して工程(a)で得られるからである。脱離工程においては、工程(a)に先だって取り出される循環気体の一部を用いて、充填溶剤から低沸点化合物の大部分を除去する。脱離工程を介して相当な量のアクリ

ル酸もまた除去されるので、この流れ(これ以降、ストリッピング循環気体と呼ぶ)を廃棄せずに、例えば、溶剤の部分的蒸発を起こさせる段階へ、又は吸収塔へ再循環させるのが経済的である。ストリッピングガスは、循環気体の一部であるので、このガスには依然としてかなりの量の低沸点化合物が含まれる。ストリッピングガスから低沸点化合物を除去した後に、そのガスを塔へ導入すると、脱離塔の性能を向上させることができる。技術的には、以下に述べる工程(c)で回収される溶剤を用いて、向流洗浄塔中でストリッピングガスを清浄化することによって、こうした向上を図るのが有利である。

【0022】アクリル酸が充填され、実際に低沸点化合物が含まれない溶剤流を、次に、脱離塔の底部から取り出すことができる。

【0023】工程(c):工程(c)においては、蒸留によって、中沸点成分及び低沸点共存成分の最終残分と共にアクリル酸が溶剤から分離されるが、この蒸留に対して、原理的には任意の蒸留塔を使用することができる。シーブプレート(例えば、金属製の二重フロープレート又は十字流シーブプレート)を備えた塔を使用するのが好ましい。塔の精留部分ではアクリル酸が蒸留され、溶剤及び中沸点共存成分(例えば無水マレイン酸など)から分離される。アクリル酸中の低沸点化合物含量を減らすために、塔の精留部分を長くしたり、塔から側流としてアクリル酸を取り出すのが有利である。このアクリル酸を、これ以降ではその純度に関係なく粗製アクリル酸と呼ぶ。

【0024】次に、塔頂部において、低沸点化合物に富んだ流れを、部分的に凝縮させてから取り出す。しかしながら、この流れには依然としてアクリル酸が含まれているので、廃棄せずに、吸収工程(b)へ再循環させるのが有利である。

【0025】塔の底部においては、溶剤(低沸点化合物が含まれず、しかもアクリル酸もほとんど含まれない)を取り出して、主として向流洗浄塔(ここでは工程(b)のストリッピングガスを清浄化する)へ再循環させ、低沸点化合物をストリッピングガスから洗浄除去できるようにすることが好ましい。次に、アクリル酸がほとんど含まれないこの溶剤を、吸収塔へ供給する。

【0026】本発明の好ましい実施態様においては、酸性水(アクリル酸を溶液中に依然として含有する可能性がある)を、ほとんどアクリル酸を含まない少量の溶剤流で抽出処理する。この酸性水抽出では、アクリル酸の一部を溶剤へ抽出して酸性水から回収する。その戻りの酸性水を用いて溶剤流から極性の中沸点成分を抽出し、溶剤サイクルにおけるこうした成分の堆積を回避する。こうして得られる、低及び中沸点化合物から成る酸性水の流れを濃縮することも可能であり、こうした濃縮処理は、特に環境保護要件が課せられる場合に必要となる。

この濃縮処理によって、米国有害廃棄物法の厳しい要件

を満たすことが可能となる。

【0027】工程(c)で得られる粗製アクリル酸には、それぞれ粗製アクリル酸を標準として、好ましくは98~99.8重量%、特に98.5~99.5重量%のアクリル酸、及び好ましくは0.2~2重量%、特に0.5~1.5重量%の不純物(例えば、酢酸、アルデヒド、無水マレイン酸など)が含まれる。純度の要件がそれ程厳しくない場合には、必要に応じてこのアクリル酸を使用してエステル化することも可能である。

【0028】工程(d):工程(d)においては、工程(c)から得られる粗製アクリル酸を、結晶化によって、好ましくは動的及び静的結晶化を組み合わせた分別結晶化によって、更に精製する。使用する動的又は静的結晶化のタイプは、何ら特別な制約を受けることはない。

【0029】静的結晶化(例えば、米国特許US 3 597 164号及びフランス国特許FR 2 668 946号)では、自然対流だけで液相を移動させるが、動的結晶化では、強制対流によって液相を移動させる。後者においては、完全封入型(fully filled)装置中で強制流の形をとるか(独国特許DE 26 06 364号を参照されたい)、又は冷却壁に細流(trickle)若しくは流下(falling)薄膜を適用する(独国特許DT 1 769 123号及び欧州特許EP 2 18 545号)ことができる。

【0030】本発明に従って、精製の対象となる粗製アクリル酸を液相として晶析装置へ導入し、次に、導入された液相とは組成が異なる固相を冷却面に凝固させるのが好ましい。使用したアクリル酸のうちの所定量(50~80%、特に60~70%の範囲内に有利である)が凝固したらすぐに、残りの液相を分離除去する。残存相をポンプで汲み出したり、又は流出させることによって分離除去するのが有利である。この結晶化工程に続いて、例えば、いわゆる結晶層の洗浄(独国特許DE 3 708 709号を参照されたい)、又はいわゆる発汗、即ち不純結晶領域の部分的融解除去、などの精製工程を更に行うことができる。工程全体の精製効果を高めるには、結晶工程に続いて発汗工程を行うのが有利である。

【0031】動的及び静的結晶化を、それぞれ1段階又は2段階以上で行うことができる。ここでは向流原理に従って多段処理を施すのが有利であり、その際、各段階の結晶化に続いて、結晶生成物を残留物から分離し、それよりも一純度の高い段階へ供給するとともに、結晶残留物をそれよりも一純度の低い段階へ供給する。通常、粗製アクリル酸溶液供給物よりも純度の高い結晶生成物を生じる段階をすべて精製段階と呼び、一方、それ以外の段階をストリッピング段階と呼ぶ。

【0032】複数の段階を同一の晶析装置内で順次処理して、それぞれの段階ごとの留分(結晶化生成物及び残

留融成物又は結晶化残留物)を容器中へ保存する処理を中間に介在させることが有利である。生成物の損失を最小限に抑えるために、高い結晶化収率が求められている。しかしながら、達成しうる最大の収率は、アクリル酸とその共存成分との共融点の位置により制約を受ける。結晶化中に共融組成に達する場合、アクリル酸及び対応する不純物/共存成分の分離はそれ以上行われないう。異なる純度のアクリル酸を用いて結晶化を試みたところ、共融組成より低い不純物濃度においてさえ、動的結晶化では密着性の弱い結晶層が得られるにすぎないことが分かった。従って、欧州特許EP 0 616 998号に記載されているように、動的結晶化の残留融成物に、更に静的結晶化処理を施すことが提案される。静的結晶化では、非常にゆっくりと層形成が行われるため、良好な層の密着を生じ、これに伴い良好な精製効果が得られる。この静的段階は、上述した向流原理に従って工程全体へ統合化される。即ち、最高純度の静的結晶化生成物を、最低純度の動的結晶化生成物を生じる段階へ供給し、最低純度の動的結晶化残留融成物を、静的結晶化によって最高純度の結晶を生じる段階へ供給する。

【0033】動的結晶化を、完全封入型装置中で、又は流下若しくは細流薄膜を利用して行うのが有利である。これら2つの方法は、特に迅速でしかも効率がよい。必要となる結晶化段階の数は、どの程度の純度が要求されるかに依存し、その数の決定は容易に行える。結晶化を開始する前に、結晶核層を凝固させるのが有利である。

【0034】工程(e):必要なら、工程(d)で得られる純粋なアクリル酸を、公知の方法に従ってエステル化する。

【0035】方法及び装置を、図面を参照して説明する。この図面は本発明の好ましい実施態様を示している。

【0036】この図面において、図1は、本発明に従った方法のブロック図を表し、図2は、本発明に従った装置の相互接続を表している。

【0037】図1を参照すると、循環気体(本質的には、窒素、炭素酸化物、及び未転化出発原料から成る)が圧縮されてプロペン及び空気と共に反応器へ供給される。この反応器では、プロペンからアクロレインへの不均一接触酸化が行われる。生じた中間反応気体へ更に空気を供給して、第2の反応器中でアクロレインの不均一接触酸化を行うことが可能である。

【0038】こうして得られたアクリル酸を含む熱い気体反応生成物を、吸収工程に先だって、直接凝縮器K9中での溶剤の部分的蒸発により冷却するとともに、反応生成物中の高沸点共存成分を凝縮させて非蒸発性溶剤とする。直接凝縮器K9からの放出流に溶剤蒸留処理を施し、溶剤を留去して高沸点共存成分を残す。後者を更に濃縮してから廃棄処理(例えば焼却処理)することができる。

【0039】塔K10へ(蒸発させていない)溶剤の下降流を送る。一方、蒸発させた溶剤及び気体反応生成物を塔K10の底部へ導入し、次に吸収温度まで冷却する。この冷却は、冷却サイクル(図示されていない)によって実施される。蒸発させた溶剤だけでなく、アクリル酸並びにすべての高及び中沸点共存成分もまた凝縮されてこうした冷却サイクルへ送られる。反応気体流全体を吸収温度まで冷却させた後で、実際の吸収を行う。反応気体中に残存するアクリル酸残分及び低沸点共存成分の一部をも吸収させる。次に、図1の酸性水急冷で示されるように、未吸収の残存反応気体を更に冷却して、低沸点共存成分のうちの凝縮可能な部分を気体流から分離することが可能である。従って、これ以降ではこの凝縮物を酸性水と呼ぶ。次に、残りの気体流(即ち循環気体)の一部を、希釈気体として図1の反応工程へ戻すことができる。

【0040】アクリル酸及び共存成分が負荷された溶剤を塔K10の底部から取り出して、脱離塔K20へ供給する。脱離塔において、酸化段階から取り出された循環気体の一部を用いて、充填溶剤から最大量の低沸点化合物を除去する。相当量のアクリル酸もまた除去されるので、この流れを、例えば直接凝縮器K9へ再循環させる。

【0041】塔K20の脱離性能を向上させるために、ストリップングガス中に存在する低沸点化合物を除去してからそのガスを塔K20へ導入する。技術的には、下記の塔K30から回収される溶剤を使用して、向流洗浄塔K19中でストリップングガスを清浄化することによってこうした処理を行うのが有利である。

【0042】次の処理工程においては、アクリル酸が充填されており、しかも實際上低沸点化合物を含まない溶剤流を、脱離塔K20の底部から取り出して蒸留塔K30へ供給する。この蒸留塔は、シーブプレート型塔であることが好ましい。高沸点溶剤及び中沸点共存成分(例えば無水マレイン酸)は凝縮されて塔K30の底部へ送られる。塔K30の上部で取り出されるアクリル酸は依然としてかなりの量の低沸点共存成分を含んでいるので、更に塔K30の精溜部分を長くしたり、塔から側流としてアクリル酸を取り出すことによってこうした低沸点化合物含量を減らすのが有利である。このアクリル酸を粗製アクリル酸と呼ぶ。

【0043】蒸留塔K30の上部で取り出される軽質分に富んだ流れには依然としてアクリル酸が含まれているので、この流れを吸収塔K10へ再循環させるのが有利である。

【0044】蒸留塔K30の底部で取り出される溶剤(低沸点化合物が含まれず、またアクリル酸もほとんど含まれていない)をほとんど向流洗浄塔K19へ供給し、上述したように、脱離塔K20へ送られるストリップングガス流から低沸点化合物を洗浄除去することが可

能である。次に、アクリル酸をほとんど含まない溶剤を吸収塔K10へ供給する。蒸留塔K30の底部からアクリル酸をほとんど含まない少量の放出流を取り出して、酸性水(依然として溶液中にアクリル酸を含有する)の抽出処理に利用する。この酸性水抽出において、アクリル酸の一部が酸性水から回収されるとともに、それとは反対の方向に、酸性水が溶剤放出流からすべての極性成分を抽出する。生じた酸性水を予め蒸発させてから焼却することができる。

10 【0045】次に、蒸留塔K30の側流から得られる粗製アクリル酸に、動的結晶化及び静的結晶化の処理を施す。また、所望のアクリル酸純度要件に依っては、動的結晶化だけを実行すれば十分なときもある。動的結晶化は、完全封入管を用いるか又は流下薄膜を利用するかのいずれかで行われる。結晶化段階の数は、所望のアクリル酸純度の関数として変化する。動的結晶装置が熱交換器として作製されていることが好ましい。必要なら、次に、生じた純粋アクリル酸をアルコールでエステル化して所望のアクリレートを形成することができる。

20 【0046】従って、本発明の方法には以下の利点がある。

【0047】・動的及び静的結晶化を併用することによって収量損失が小さくなる。

【0048】・結晶化によってプロピオン酸を分離できるので、酸又はエステルの質が良くなる。プロピオン酸は、アクリル酸エステルの製造段階でエステル化されて悪臭のあるプロピオネートとなることもあり、それ故、いかなる場合においても最終生成物中に存在するのは望ましくないだろう。

30 【0049】・アルデヒドを除去するために化学試薬を添加する必要がない。

【0050】・更に酸を処理してエステルとする際にアセテート蒸留の必要がない。

【0051】・エステル化段階でのアルコールの消費量が少なくなる。

【0052】以下の実施例により本発明の好ましい実施態様を説明する。

40 【0053】小型プラントで1時間あたり426gのアクリル酸を製造した。装置の相互接続、流速、及び利用した操作パラメータは図2に示される通りである。この図には、図1の分離工程が、図1と同一の記号を付けた装置を用いて示されている。アクロレインを介した空気によるプロペンの酸化を、直径26mm、触媒床の長さが2.5mの2つの連続した反応管中で実行した。第1の管には、欧州特許EP 575 897号に記載されているような表面含浸触媒を充填し、また第2の反応管には、欧州特許EP 609 750号に記載されているような表面含浸触媒を入れた。塔K10、K20、及びK30には、鏡面仕上げ又はサーモスタット付きの直径50mmの実験塔を用いた。直接凝縮器K9にはベンチュ

リ洗浄機を用いた。塔K10及びK20へ5mmの金属コイルを充填した。蒸留塔K30へ金属製のシーブプレート（二重フロープレート）を充填した。シーブプレートの孔によって泡の層が形成できるようにした。

【0054】動的結晶化

完全封入管を使用して、独国特許DE-A 26 06 364号（BASF）に記載されているような晶析装置中で動的結晶化を行った。晶析装置に関するデータは以下の通りであった。

【0055】・2流路。但し、1流路あたり1つの管（内径26mm）を備える。

【0056】・管の長さ5m。

【0057】・スピード制御機能付き渦巻ポンプを一次回路ポンプ（primary-circuit pump）に使用。

【0058】・一次側のプラント容量は約11リットル。

【0059】・凝固率は約45%（凝固率＝結晶化生成物の質量／粗製融成物の質量）。

【0060】・段容器（stage vessel）4個。但し、各容器の容量は100リットル。

【0061】・冷凍装置、及び熱交換器を介した4バールの蒸気によるプラント温度制御。

【0062】・工程管理システムを介してプラントを制御した。また1段階に対するプログラムシーケンスは以下の通りであった。

【0063】1. 一次回路への充填。

【0064】2. 一次回路からの排出及び結晶核層の凝固。

【0065】3. 融点より約2℃低い温度まで温度を上昇させる。

【0066】4. 結晶化が始まるまで一次回路へ充填する。

【0067】5. 結晶化させる（温度プログラム）。

【0068】6. 結晶化が終了したら残留融成物を汲み取る。

【0069】7. 温度を上昇させて結晶層を融解する。

【0070】8. 融解させた結晶化生成物を汲み取る。

【0071】9. 新しい段階を開始する。

*

アクリル酸のタイプ	アクリル酸 重量%	プロピオン酸 ppm	酢酸 ppm
粗製アクリル酸	99.7	203	2000
純粋アクリル酸	99.95	51	345

【0085】表から分かるように、動的及び静的結晶化を併用すると、非常に純粋なアクリル酸が得られる。特に、プロピオン酸含量（アクリル酸エステルの製造の際に悪臭のあるプロピオネートを生じることがある）は、その初期値の1/4まで減少した。これを蒸留によって

*【0072】温度、圧力、及び容積流量は、操作される段階に依存する。

【0073】静的層結晶化

この目的のために使用したプラントは、内径80mm、長さ1mのガラス製管型晶析装置であった。晶析装置の温度を、ガラス製のジャケットを介して制御した。晶析装置への充填量を2.0～5.0リットル（可変）で変化させた。プラントの温度を、プログラム化サーモスタットを介して制御した。凝固率（発汗後）は約50%であった。1段階に対するプログラムシーケンスは、以下の通りであった。

【0074】1. 晶析装置への充填。

【0075】2. 内容物が融解温度より約1K高い温度となるように装置の温度を調節する。

【0076】3. 結晶化させる（温度プログラム）。

【0077】4. 結晶化が終了した後、残留融成物を排出する。

【0078】5. 発汗させる（温度プログラム）。

【0079】6. 結晶化生成物を融解除去する。

【0080】7. 新しい段階を開始する。

【0081】温度は、操作される段階に依存する。

【0082】

【実施例】

実施例1

426g/hの粗製アクリル酸を蒸留塔K30の側流から取り出した。その品質を以下の表1に示した。

【0083】実施例2

実施例1に述べた粗製アクリル酸を、上述の動的結晶化段階の1つで精製した。純度99.95%（重量単位）の純粋アクリル酸が得られ、プロピオン酸含量は51ppm（重量単位）、酢酸含量は345ppm（重量%単位）であった。この精製段階の結晶化残留物を更に3回の動的結晶化段階及び2回の静的結晶化段階で処理した。こうして得られた純粋アクリル酸の純度を、以下の表に示す。

【0084】

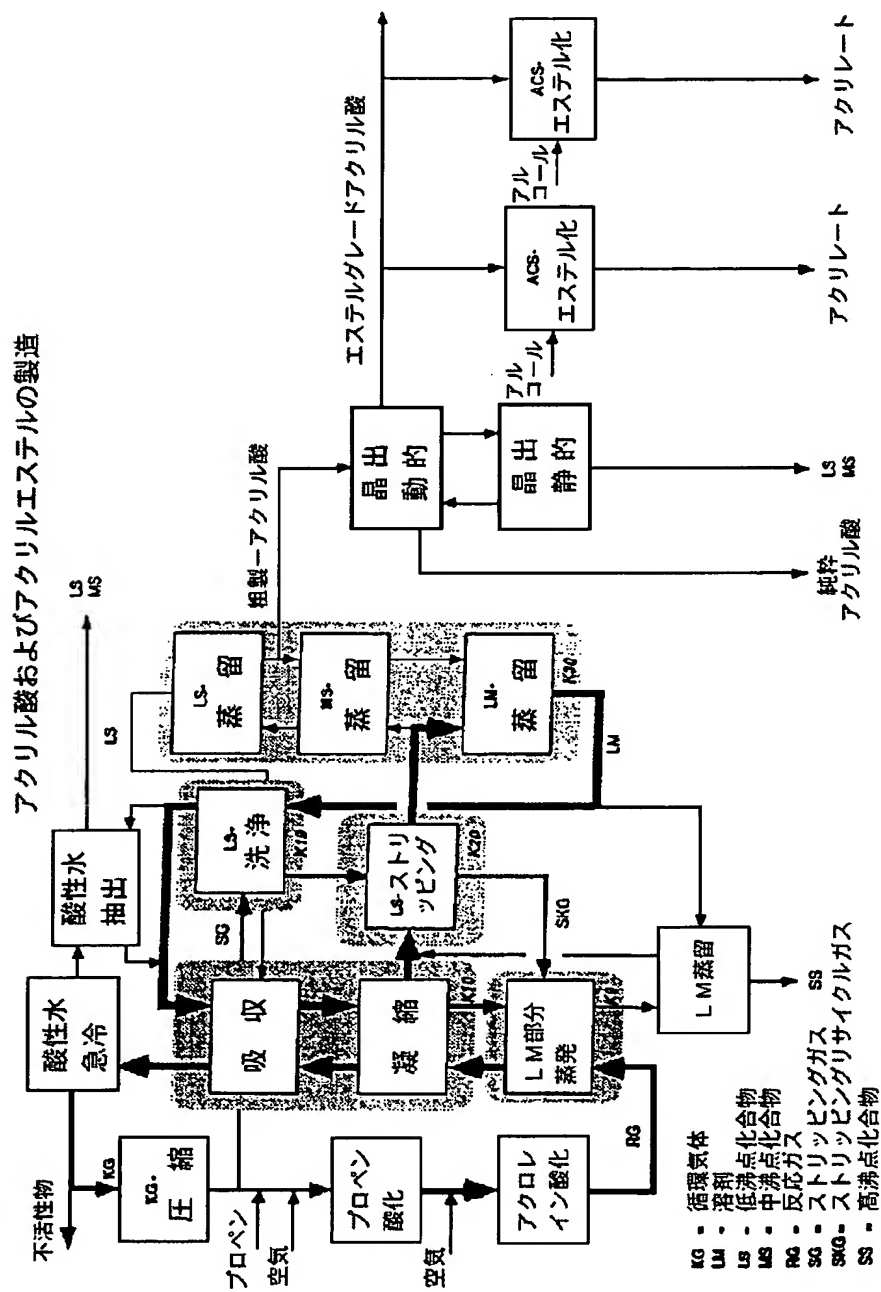
【表1】

実現することは、たとえコストを極端に高くしても不可能であったであろう。

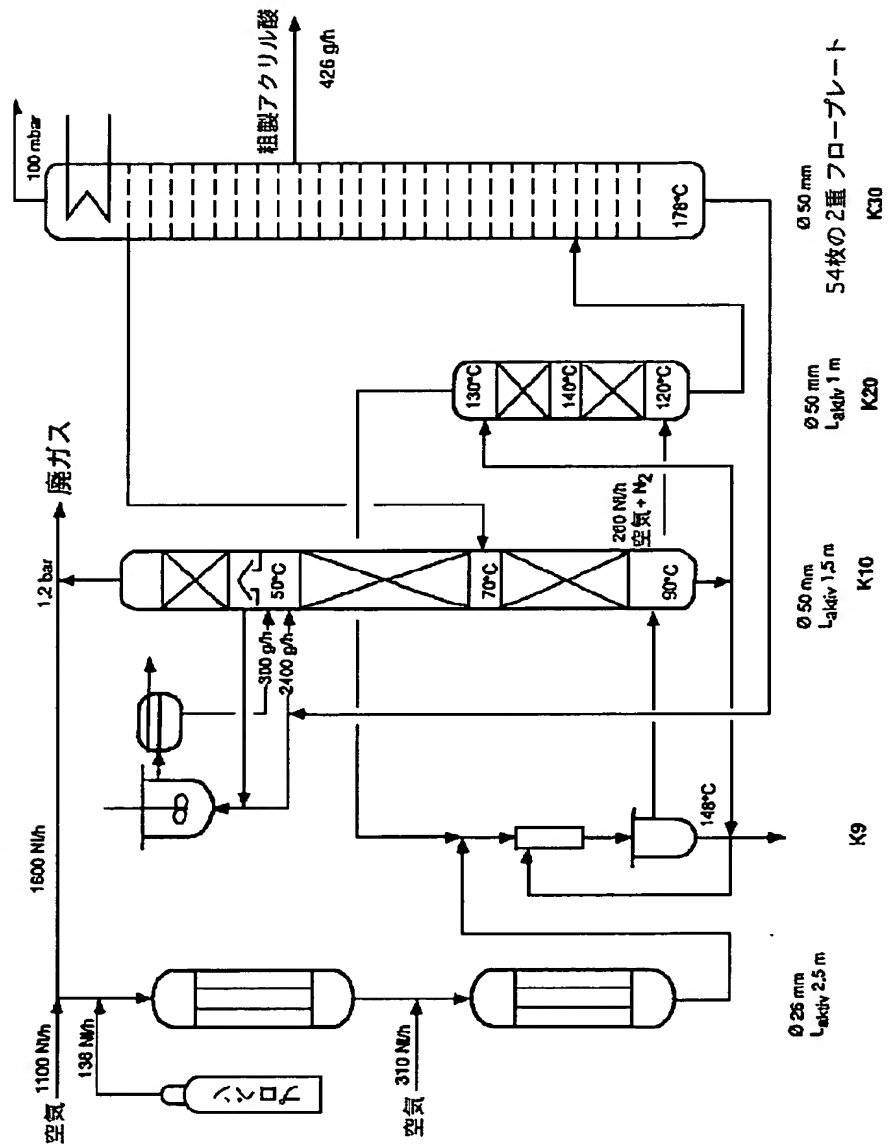
【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明に従った方法のブロック図を表している。

【圖 1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

C 07 C 51/25

51/43

69/54

// C 07 B 61/00

識別記号

3 0 0

弁内整理番号

2115-4H

2115-4H

F I

C 07 C 51/25

51/43

69/54

C 07 B 61/00

技術表示箇所

Z

3 0 0

(72)発明者 ゲルトーユルゲン エンゲルト
ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハー
フェン ミューラウシュトラッセ 4

(72)発明者 テオ プロル
ドイツ連邦共和国 バート デュルクハイ
ム ローベルトーシュトルツーシュトラ
ッセ 4

【外国語明細書】

1. Title of Invention

Process and apparatus for the preparation of acrylic acid and its esters

2. Claims

1. A process for preparing acrylic acid and/or esters, comprising the steps of:
 - (a) catalytic gas phase oxidation of propene and/or acrolein to acrylic acid to obtain a gaseous reaction product comprising acrylic acid,
 - (b) solvent absorption of the reaction product,
 - (c) distillation of the solvent loaded with reaction product in a column to obtain a crude acrylic acid and the solvent,
 - (d) purification of the crude acrylic acid by crystallization and
 - (e) optionally esterification of the crystalline acrylic acid.
2. Apparatus for preparing acrylic acid, comprising in the following order:
 - at least one reactor for a catalytic gas phase reaction,
 - an absorption column,
 - a distillation column,
 - at least one dynamic crystallizer and at least one static crystallizer,
 - and
 - at least one intermediate storage vessel.

3. Detailed Explanation of the Invention

The present invention relates to a process and apparatus for preparing acrylic acid and esters.

Acrylic acid is an important basic chemical. Owing to its very reactive double bond and the acid function, it is suitable in particular for use as monomer for preparing polymers. Of the amount of acrylic acid monomer produced, the major part is esterified before polymerization, for example to form acrylate adhesives, dispersions or coatings. Only the smaller part of the acrylic acid monomer produced is polymerized directly, for example to form superabsorbents. Whereas, in general, the direct polymerization of acrylic acid requires high purity monomer, the acrylic acid for conversion into acrylate before polymerization does not have to be so pure.

It is common knowledge that acrylic acid can be produced by heterogeneously catalyzed gas phase oxidation of propene with molecular oxygen over solid catalysts at temperatures between 200 and 400°C in two stages via acrolein (cf. for example DE-A 19 62 431, DE-A 29 43 707, DE-C 1 205 502, EP-A 257 565, EP-A 253 409, DE-B 22 51 364, EP-A 117 146, GB-C 1 450 986 and EP-A 293 224). The catalysts used are oxidic multicomponent catalysts based for example on oxides of the elements molybdenum, chromium, vanadium or tellurium.

DE-C 21 36 396 discloses removing acrylic acid from the reaction gases obtained in the catalytic oxidation of propene or acrolein by a coun-

tercurrent absorption with a mixture of 75% by weight diphenyl ether and 25% by weight diphenyl. Furthermore, DT-A 24 49 7800 discloses cooling the hot reaction gas by partly evaporating the solvent in a direct condenser (quench apparatus) ahead of the countercurrent absorption. The problem here and with further process steps is the production of solids in the apparatus, which reduces plant availability. According to DE-A 43 08 087, the amount of these solids can be reduced by adding to the relatively apolar solvent mixture of diphenyl ether and diphenyl a polar solvent, such as dimethyl phthalate, in an amount of from 0.1 to 25% by weight.

Apart from the above-described absorption of the reaction product comprising acrylic acid into a high boiling solvent mixture, other existing processes involve a total condensation of acrylic acid and of the water of reaction also formed in the course of the catalytic oxidation. The result is an aqueous acrylic acid solution which can be further worked up by distillation with an azeotropic agent (cf. DE-C 34 29 391, JA 11 24 766, JA 71 18 766, JA 71 18 966-R, JA 71 18968-R, JA-72 41 885) or by an extraction process (cf. DE-A 2 164 767, J5 81 40-039, J4 80 91 013). In EP-A 551 111, the mixture of acrylic acid and byproducts from the catalytic gas phase oxidation is contacted with water in an absorption tower and the resulting aqueous solution is distilled in the presence of a solvent which forms an azeotrope with polar low boilers such as water or acetic acid. DE-C 23 23 328 describes the removal of acrylic acid from an aqueous acrylic acid esterification waste liquor or an aqueous acrylic acid solution as formed in acrylic acid production by oxidation of propene or acrolein by extraction with a specific mixture of organic solvents.

Regardless of the type of the acrylic acid production processes described above, the quality of acrylic acid obtainable thereby is generally not sufficient to be able to polymerize saleable products therefrom. Any further processing into polyacrylic acid is hampered in particular by the catalytic gas phase oxidation byproducts of acetic acid, propionic acid and

aldehydes. It is known to remove aldehydes by chemical pretreatment with AGHC (aminoguanidine hydrogen carbonate) or NH_2NH_2 (cf. for example EP-A 270 999, PT-78 759-A, PT 81 876-A, US-37 25 208-S) and further distillative workup steps (low boiler distillation and acrylic acid purification). Acrylic acid purified in this way is suitable for example for preparing superabsorbents. It is also known to remove acetic acid from the acrylates after the esterification by distillation.

Even if the acrylic acid is not used as a direct starting material for the production of polyacrylic acid, but is esterified before further processing, which is true of the bulk of the world's crude acid production, the abovementioned cocomponents acetic acid, propionic acid and aldehydes interfere.

Thus, in virtually all further processing options for acrylic acid the same cocomponents, namely acetic acid, propionic acid and aldehydes, interfere. A distillation of acrylic acid is problematical on account of the high temperature stress and the associated strong tendency for the acrylic acid to form dimers, oligomers or polymers. Nor can cocomponents with a similar boiling point, especially propionic acid, be separated off in the distillation of acrylic acid (boiling point of acrylic acid 141.6°C , boiling point of propionic acid 140.9°C).

It is an object of the present invention to provide a process for preparing acrylic acid or esters whereby the abovementioned interfering secondary components are removed and acrylic acid of different grades can be provided very flexibly, as required.

We have found that this object is achieved when crude acrylic acid obtained by catalytic gas phase oxidation of propene and/or acrolein, subsequent absorption into a solvent and distillation of the acrylic acid/solvent mixture is purified by fractional dynamic and static crystallization.

The present invention accordingly provides a process for preparing acrylic acid and/or esters, comprising the steps of:

- (a) catalytic gas phase oxidation of propene and/or acrolein to acrylic acid to obtain a gaseous reaction product comprising acrylic acid,
- (b) solvent absorption of the reaction product,
- (c) distillation of the solvent loaded with reaction product to obtain a crude acrylic acid and the solvent,
- (d) purification of the crude acrylic acid by crystallization and
- (e) optionally esterification of the crystalline acrylic acid.

The present invention also provides an apparatus for carrying out the process of the invention. Preferred embodiments of the invention are defined in the corresponding subclaims.

Step (a):

According to the invention, the catalytic gas phase reaction of propene and/or acrolein with molecular oxygen to form acrylic acid can be effected according to known processes, especially as described in the above-cited references. The reaction is preferably carried out at from 200 to 400°C. The heterogeneous catalysts used are preferably oxidic multicomponent catalysts based on oxides of molybdenum, chromium, vanadium and/or tellurium.

The conversion of propene to acrylic acid is strongly exothermic. The reaction gas, which in addition to the starting materials and products advantageously comprises a diluting gas, for example recycle gas (see below), atmospheric nitrogen and/or water vapor, can therefore absorb only a small part of the heat of the reaction. Although the nature of the reactors used is in principle not subject to any restriction, it is most common to use tube bundle heat exchangers packed with the oxidation catalyst, since with this type of equipment the predominant part of the heat produced in the reaction can be removed to the cooled tube walls by convection and radiation.

However, step (a) affords not pure acrylic acid, but a gaseous mixture which in addition to acrylic acid can substantially include as cocomponents unconverted acrolein and/or propene, water vapor, carbon monoxide, carbon dioxide, nitrogen, oxygen, acetic acid, propionic acid, formaldehyde, further aldehydes and maleic anhydride. The reaction product mixture customarily comprises, in each case based on the total reaction mixture, from 0.05 to 1% by weight of propene and from 0.05 to 1% by weight of acrolein, from 0.01 to 2% by weight of propane, from 1 to 20% by weight of water vapor, from 0.05 to 15% by weight of carbon oxides, from 10 to 90% by weight of nitrogen, from 0.05 to 5% by weight of oxygen, from 0.05 to 2% by weight of acetic acid, from 0.01 to 2% by weight of propionic acid, from 0.05 to 1% by weight of formaldehyde, from 0.05 to 2% by weight of aldehydes and also from 0.01 to 0.5% by weight of maleic anhydride.

Step (b)

Step (b) comprises removing the acrylic acid and part of the cocomponents from the reaction gas by absorption with a solvent. According to the invention, suitable solvents include in particular all high boiling solvents, preferably solvents having a boiling point above 160°C. Of particular suitability is a mixture of diphenyl ether and biphenyl, especially the commercially available mixture of 75% by weight diphenyl ether and 25% by weight biphenyl.

Herein the terms high boilers, medium boilers and low boilers and the corresponding adjectives high boiling, medium boiling and low boiling designate, respectively, compounds with a higher boiling point than acrylic acid (high boilers); compounds with approximately the same boiling point as acrylic acid (medium boilers); and compounds with a lower boiling point than acrylic acid (low boilers).

Advantageously, the hot reaction gas obtained from step (a) is cooled down ahead of the absorption by partly evaporating the solvent in a suitable apparatus, for example a direct condenser or quench apparatus. Equipment suitable for this purpose includes venturi washers, bubble columns or spray condensers. The high boiling cocomponents of the reaction gas of step (a) condense into the unvaporized solvent. In addition, the partial evaporation of the solvent is a cleaning step for the solvent. In a preferred embodiment of the invention, a bleed stream of the unvaporized solvent, preferably from 1 to 10% of the mass flow into the absorption column, is withdrawn and subjected to a solvent cleaning step. This involves distilling the solvent over to leave a residue comprising the high boiling cocomponents which, if necessary further thickened, can be disposed of, for example incinerated. This solvent distillation serves to avoid an excessively high concentration of heavy boilers in the solvent stream.

The absorption takes place in a countercurrent absorption column which is preferably equipped with valve or dual flow plates and subjected to a downflow of (unvaporized) solvent. The gaseous reaction product and any vaporized solvent are introduced at the base of the column and then cooled down to absorption temperature. The cooling is advantageously effected by cooling cycles; that is, hot solvent is withdrawn from the column, cooled down in heat exchangers and reintroduced into the column at a point above its point of withdrawal. Besides acrylic acid, these solvent cooling cycles will condense low, high and medium boiling cocomponents and also vaporized solvent. As soon as the reaction gas stream has been cooled down to the absorption temperature, the actual absorption takes place, absorbing the rest of the acrylic acid remaining in the reaction gas and also part of the low boiling cocomponents.

The remaining, unabsorbed reaction gas of step (a) is further cooled down in order that the condensable part of the low boiling cocomponents thereof, especially water, formaldehyde and acetic acid, may be

separated off by condensation. Hereinafter this condensate will be known as acid water. The remaining gas stream, hereinafter called recycle gas, consists predominantly of nitrogen, carbon oxides and unconverted starting materials. Preferably, the recycle gas is partly recirculated into the reaction stages as diluting gas.

A solvent stream loaded with acrylic acid, high and medium boiling cocomponents and also a small proportion of low boiling cocomponents is withdrawn from the base of the column used in step (b) and, in a preferred embodiment of the invention, subjected to a desorption. Advantageously, this desorption is carried out in a column, which is preferably equipped with valve or dual flow plates but can also be equipped with dumped or ordered packing, in the presence of a stripping gas. The stripping gas used can be any inert gas or gas mixture; preference is given to using a gas mixture of air and nitrogen or recycle gas, since the latter is obtained in step (a) in the course of part of the solvent being vaporized. In the desorption step, part of the recycled gas withdrawn ahead of step (a) strips the loaded solvent of the bulk of the low boilers. Since major quantities of acrylic acid are stripped out as well in the course of the desorption step, it makes economic sense not to discard this stream, hereinafter called strip recycle gas, but to recirculate it, for example into the stage where the partial vaporization of the solvent takes place, or into the absorption column. Since the stripping gas is part of the recycle gas, it still contains significant amounts of low boilers. The performance of the desorption column can be enhanced by removing the low boilers from the stripping gas before it is introduced into the column. Technically this is advantageously done by cleaning up the stripping gas in a countercurrent wash column with the solvent recovered in step (c) described below.

A solvent stream loaded with acrylic acid and virtually free of low boilers can then be withdrawn from the base of the desorption column.

Step (c):

In step (c), acrylic acid is separated from the solvent together with the medium boiling components and the last rest of low boiling cocomponents by distillation, for which in principle any distillation column can be used. Preference is given to using a column having sieve plates, for example dual flow plates or cross-flow sieve plates made of metal. In the rectifying section of the column, the acrylic acid is distilled free of the solvent and the medium boiling cocomponents, such as maleic anhydride. To reduce the low boilers content of the acrylic acid, it is advantageous to lengthen the rectifying section of the column and to withdraw the acrylic acid from the column as a sidestream. This acrylic acid will in what follows be called crude acrylic acid, regardless of its purity.

At the top of the column, a stream rich in low boilers is then withdrawn following a partial condensation. Since, however, this stream still contains acrylic acid, it is advantageously not discarded, but recycled into the absorption step (b).

At the base of the column the solvent, which is free of low boilers and almost free of acrylic acid, is withdrawn and preferably predominantly recycled into the countercurrent wash column, where the stripping gas of step (b) is cleaned up, in order that the low boilers may be washed out of the stripping gas. The almost acrylic-acid-free solvent is then fed to the absorption column.

In a preferred embodiment of the invention, the acid water, which may still contain acrylic acid in solution, is extractively treated with a small stream of the almost acrylic-acid-free solvent. In this acid water extraction, part of the acrylic acid is extracted into the solvent and thus recovered from the acid water. In return, the acid water extracts the polar medium boiling components from the solvent stream and hence avoids a buildup of these components in the solvent cycle. The resulting acid water stream of low and medium boilers may be concentrated, which is required in parti-

cular where environmental protection requirements exist. This makes it possible to meet even the tough requirements of U.S. hazardous waste law.

The crude acrylic acid obtained in step (c) comprises, in each case based on the crude acrylic acid, preferably from 98 to 99.8% by weight, particularly from 98.5 to 99.5% by weight, of acrylic acid and from 0.2 to 2% by weight, in particular from 0.5 to 1.5% by weight, of impurities, such as, for example, acetic acid, aldehydes and maleic anhydride. This acrylic acid may if desired be used for esterification, when purity requirements are not very high.

Step (d):

In step (d) the crude acrylic acid from step (c) is further purified by crystallization, preferably by means of fractional crystallization by a combination of dynamic and static crystallization. The type of dynamic or static crystallization used is not subject to any special restriction.

In static crystallization (for example US 3 597 164 and FR 2 668 946) the liquid phase is moved only by free convection, whereas in dynamic crystallization the liquid phase is moved by forced convection. The latter can take the form of a forced flow in fully filled apparatus (cf. DE 26 06 364) or the application of a trickle or falling film to a cooled wall (DT 1 769 123 and EP 218 545).

According to the invention, preferably the crude acrylic acid to be purified is introduced into the crystallizer in liquid phase and then a solid phase which differs in composition from the liquid phase introduced is frozen out at the cooled surfaces. Once a certain proportion of the acrylic acid used has been frozen out (advantageously within the range from 50 to 80%, especially 60-70%), the remaining liquid phase is separated off. This is advantageously done by pumping the residual phase away or allowing it to flow away. The crystallization step can be followed by further purification steps such as the so-called washing of the crystal layer (cf. DE

3 708 709) or the so-called sweating, i.e. a partial melting-off of contaminated crystal areas. Advantageously, the crystallization step is followed by a sweating step when the overall purifying effect of a step is to be improved.

Dynamic and static crystallization can each be carried out in one or more stages. Multistage processes here are advantageously operated according to the countercurrent flow principle whereby, following the crystallization in each stage, the crystalline product is separated from the residue and fed to whichever is the stage with the next highest degree of purity, whereas the crystallization residue is fed to whichever stage has the next lowest degree of purity. Customarily, all stages which produce a crystalline product which is purer than the crude acrylic acid solution feed are called purifying stages while all other stages are called stripping stages.

Advantageously, a plurality of stages are operated in sequence in the same crystallizer by intermediately storing the individual stagewise fractions (crystallization product and residual melt or crystallization residue) in containers. To minimize product losses, a high crystallization yield is sought. However, the maximum yield obtainable is limited by the position of the eutectic points between acrylic acid and its cocomponents. If a eutectic composition is reached during the crystallization, no further separation takes place between acrylic acid and the corresponding impurity/cocomponent. Crystallization trials with acrylic acid of differing purity showed that even at impurity concentrations below the eutectic composition a dynamic crystallization will only produce poorly adherent crystal layers. It is therefore proposed that the dynamic crystallization residual melt be further worked up in a static crystallization, as described in EP 0 616 998. Because of the very slow layer formation, static crystallization will produce good layer adhesion coupled with a good purifying effect. The static stages are integrated into the overall process in accordance with the above-described countercurrent flow principle; that is, the static crystallization product of highest

purity is fed to the stage where the dynamic crystallization product of lowest purity is produced, and the dynamic crystallization residual melt of lowest purity is fed to the stage where the purest crystals are produced by static crystallization.

Advantageously, the dynamic crystallization is carried out in a fully filled apparatus or by means of a falling or trickle film. These two methods are particularly quick and efficient. The number of crystallization stages required depends on the degree of purity desired and is readily determinable. Advantageously, a seed layer is frozen prior to the start of the crystallization.

Step (e):

If desired, the pure acrylic acid obtained in step (d) is esterified according to known methods.

The process and an apparatus are described with reference to the drawing, which illustrates a preferred embodiment of the invention.

In the drawing

Fig. 1 shows a block diagram of the process according to the present invention,

Fig. 2 shows the interconnection of the apparatus according to the present invention.

Referring to Fig. 1, the recycle gas, which consists essentially of nitrogen, carbon oxides and unconverted starting materials, is compressed and fed together with propene and air into a reactor where the heterogeneously catalyzed oxidation of propene to acrolein takes place. The resulting intermediate reaction gas is supplied with further air in order that the heterogeneously catalyzed oxidation of acrolein may be carried out in the second reactor.

The resulting hot gaseous reaction product comprising acrylic acid is cooled down ahead of the absorption step by partial evaporation of the

solvent in a direct condenser K9, the high boiling cocomponents of the reaction product condensing into the unvaporized solvent. A bleed stream from the direct condenser K9 is subjected to a solvent distillation in which the solvent is distilled over and the high boiling cocomponents remain behind. The latter can be further thickened and disposed of, for example by incineration.

Column K10 is subjected to a downflow of (unvaporized) solvent, while the vaporized solvent and the gaseous reaction product are introduced into column K10 at the base thereof and then cooled down to absorption temperature. The cooling is effected by cooling cycles (not shown). Not only the vaporized solvent but also the acrylic acid and all high and medium boiling cocomponents condense into these cooling cycles. After the entire reaction gas stream has cooled down to the absorption temperature, the actual absorption takes place. The rest of the acrylic acid remaining in the reaction gas and also part of the low boiling cocomponents are absorbed. Then the unabsorbed, remaining reaction gas is further cooled down in order that the condensable part of the low boiling cocomponents may be separated from the gas stream, shown in Fig. 1 as acid water quench. In what follows, therefore, this condensate will be referred to as acid water. The remaining gas stream, the recycle gas, can then be returned in part to the reaction steps of Fig. 1 as diluting gas.

The solvent loaded with acrylic acid and cocomponents is withdrawn from the base of column K10 and fed to the desorption column K20. There the loaded solvent is stripped by a part of the recycle gas taken from the oxidation stages of the largest part of the low boilers. Since major quantities of acrylic acid are stripped off as well, this stream is recirculated, for example back into the direct condenser K9.

To enhance the desorption performance of column K20, the low boilers present in the stripping gas are removed before introduction into column K20. Technically this is advantageously done by cleaning up the

stripping gas in a countercurrent wash column K19 using recovered solvent from the below-described column K30.

In the next process step a solvent stream loaded with acrylic acid and virtually free of low boilers is withdrawn from the base of the desorption column K20 and fed into the distillation column K30, which is preferably a sieve plate column. The high boiling solvent and the medium boiling cocomponents, for example maleic anhydride, condense into the base of column K30. Since the acrylic acid withdrawn at the top of column K30 still comprises significant amounts of low boiling cocomponents, this low boiler content is advantageously reduced by further lengthening the rectifying section of column K30 and withdrawing the acrylic acid from the column as a sidestream. This acrylic acid is known as crude acrylic acid.

The light-rich stream withdrawn at the top of distillation column K30 still contains acrylic acid and is therefore advantageously recycled back into the absorption column K10.

The solvent withdrawn from the base of distillation column K30, which is free of low boilers and almost free of acrylic acid, is mostly fed into the countercurrent wash column K19 in order, as mentioned above, that the low boilers may be washed out of the stripping gas stream which leads into desorption column K20. The almost acrylic-acid-free solvent is then fed to absorption column K10. A small bleed stream of the almost acrylic-acid-free solvent from the base of distillation column K30 is used for subjecting the acid water, which still contains acrylic acid in solution, to an extractive treatment. In this acid water extraction, part of the acrylic acid is recovered from the acid water and, in the other direction, the acid water extracts all polar components from the solvent bleed stream. The resulting acid water can be prevaporized and then incinerated.

The crude acrylic acid obtained from the sidestream of distillation column K30 is then subjected to a dynamic crystallization and a static crystallization. Depending on the desired acrylic acid purity requirements, it

can also be sufficient to carry out a dynamic crystallization only. The dynamic crystallization is carried out either with a fully filled tube or by means of a falling film. The number of crystallization stages varies as a function of the desired acrylic acid purity. Preferably, the dynamic crystallizer is constructed as a heat exchanger. If desired, the resulting pure acrylic acid can then be esterified with alcohols to form the desired acrylates.

The process of this invention thus offers the following advantages:

- lower yield losses through the combined use of dynamic and static crystallization;
- better acid or ester quality, since the propionic acid can be separated off by crystallization. Propionic acid would be esterified to malodorous propanates in the acrylic ester production stage and would therefore be unwelcome in the end products in any event;
- no need for the addition of a chemical reagent to remove aldehydes;
- no need for acetate distillation on further processing the acid to esters;
- lower alcohol consumption at the esterification stage.

The examples which follow illustrate preferred embodiments of the invention.

A Miniplant produced 426 g of acrylic acid per hour. The interconnection of the apparatus, the flow rates and the operating parameters employed can be seen in Fig. 2. This figure illustrates the separating steps of Fig. 1 in the form of apparatus bearing the same designations. The oxidation of propene with air via acrolein was effected in two successive reaction tubes 26 mm in diameter with a catalyst bed length of 2.5 m. The first tube was packed with a surface-impregnated catalyst as described in EP 575 897, and the second reaction tube contained a surface-impregnated catalyst as described in EP 609 750. Columns K10, K20 and K30 were mirror-finished or thermostatted laboratory columns 50 mm in diameter. The direct condenser K9 was a venturi washer. Columns K10 and K20 were packed with 5 mm metal coils. Distillation column K30 was packed with

sieve plates (dual flow plates) made of metal. The perforations in the sieve plates were such that layers of froth could form.

Dynamic crystallization

The dynamic crystallization was carried out in a crystallizer as described in DE-A 26 06 364 (BASF) using a fully filled tube. The crystallizer data were as follows:

- two-pass with one tube (internal diameter 26 mm) per pass,
- tube length 5 m,
- primary-circuit pump as centrifugal pump with speed control,
- plant volume about 11 l on the primary side,
- freezeout rate about 45% (freezeout rate = mass of crystallized product/mass of crude melt),
- 4 stage vessels each 100 l in volume,
- plant temperature control by refrigerating unit and 4 bar steam via heat exchanger.

The plant was controlled via a process control system, and the program sequence for one stage was as follows:

1. Filling of primary circuit.
2. Emptying of primary circuit and freezing out a seed layer.
3. Raise temperature to about 2°C below melting point.
4. Fill primary circuit until crystallization occurs.
5. Crystallize (temperature program).
6. Pump down residual melt when crystallization has ended.
7. Raise temperature to melt the crystal layer.
8. Pump down molten crystallized product.
9. Start of a new stage.

The temperatures, pressures, volume flows depend on the stage to be operated.

Static layer crystallization

The plant used for this purpose was a tube crystallizer made of glass with an internal diameter of 80 mm and a length of 1 m. The temperature of the crystallizer was controlled via a jacket made of glass. The fill level of the crystallizer ranged from 2.0 to 5.0 l (variable). The temperature of the plant was controlled via a programmed thermostat. The freezeout rate (after the sweating) was about 50%. The program sequence for one stage was as follows:

1. Filling the crystallizer.
2. Adjusting the temperature of the apparatus with contents to about 1 K above melting temperature.
3. Crystallize (temperature program).
4. Discharge residual melt after crystallization has ended.
5. Sweating (temperature program).
6. Melt off crystallized product.
7. Start of a new stage.

The temperatures depend on the stage to be operated.

Example 1

426 g/h of crude acrylic acid were withdrawn from the sidestream of the distillation column K30 in a quality as reported below in table 1.

Example 2

The crude acrylic acid mentioned in Example 1 was purified in one of the above-described dynamic crystallization stages. A pure acrylic acid was obtained in a purity of 99.95% by weight with a propionic acid content of 51 weight ppm and an acetic acid content of 345 weight % ppm. The crystallization residue of this purification stage was further worked up in three dynamic and two static crystallization stages. The purity of the pure acrylic acid obtained in this way is shown in the table below.

Table

Type of acrylic acid	Acrylic acid in % by weight	Propionic acid in ppm	Acetic acid in ppm
Crude acrylic acid	99.7	203	2000
Pure acrylic acid	99.95	51	345

As can be seen from the table, the combined use of dynamic and static crystallization leads to a very pure acrylic acid. More particularly, the propionic acid content (which would lead to malodorous propionates in acrylic ester production) was reduced to a quarter of its original value, which would not have been possible by distillation, even at prohibitive cost.

4. Brief Explanation of the Drawings

Fig. 1 shows a block diagram of the process according to the present invention,

Fig. 2 shows the interconnection of the apparatus according to the present invention.

[illegible]

FIG. 1

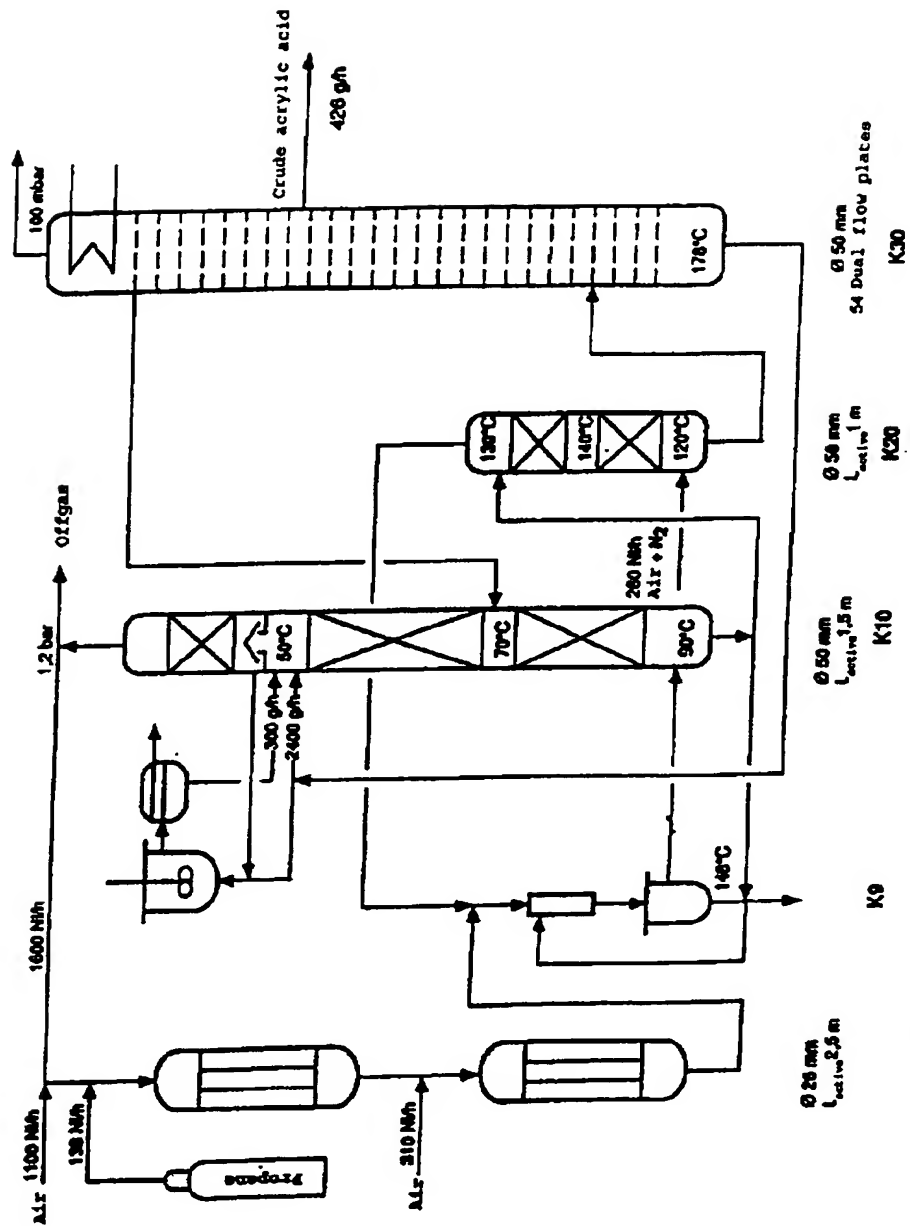


FIG. 2

Abstract

A process for preparing acrylic acid and/or esters comprises the steps of:

- (a) catalytic gas phase oxidation of propene and/or acrolein to acrylic acid to obtain a gaseous reaction product comprising acrylic acid,
- (b) solvent absorption of the reaction product,
- (c) distillation of the solvent loaded with acrylic acid to obtain a crude acrylic acid and the solvent,
- (d) purification of the crude acrylic acid by crystallization and
- (e) optionally esterification of the crystalline acrylic acid.